

PAT-NO: JP02002203575A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002203575 A

TITLE: FILM ELECTRODE ASSEMBLY FOR HIGH POLYMER FILM
FUEL CELL

PUBN-DATE: July 19, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ALBERTI, GIULIO	N/A
CASCIOLA, MARIO	N/A
RAMUNNI, ENRICO	N/A
ORNELAS, JACOBO RUBEN	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NUVERA FUEL CELLS EUROP SRL	N/A
DE NORA ELETTRODI SPA	N/A

APPL-NO: JP2001348296

APPL-DATE: November 14, 2001

PRIORITY-DATA: 2000MI20002443 (November 14, 2000)

INT-CL (IPC): H01M008/02, H01M004/86 , H01M008/04 , H01M008/06 ,
H01M008/10

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film electrode assembly for a high polymer film fuel cell characterized according to a high proton conductivity and high efficiency.

SOLUTION: It relates to the film electrode assembly of the fuel cell in which electrochemical characteristic including an ion exchange high polymer of the latest technology and a gas diffusion electrode of the latest technology is reformed by addition of hydrophilic ingredient arranged in accordance with one side of the interface of an electrode or both sides and/or one side on the membranous external surface. Such the film electrode assembly which has reformed is suitable for the operation in the level of relative humidity lower than saturation, such as in existence of a small amount of carbon monoxide contained in fuel or other contaminants, even in a low temperature like 100°C, or further in middle temperature level (100 to 160°C), and it is characterized according to high proton conductivity and high efficiency.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-203575

(P2002-203575A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E 5 H 0 1 8
			P 5 H 0 2 6
4/86		4/86	B 5 H 0 2 7
8/04		8/04	K
			T
審査請求 未請求 請求項の数35 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-348296 (P2001-348296)	(71) 出願人	500500088 ヌベラ・フュエル・セルズ・ヨーロッパ・ ソチエタ・ア・レスボンサビリタ・リミタ ータ イタリア国イー20134 ミラン, ピア・ビ ストルフィ 35
(22) 出願日	平成13年11月14日 (2001.11.14)	(71) 出願人	500480609 デ・ノラ・エレートローディ・ソチエタ・ ベル・アツィオーニ イタリア国イー20134 ミラノ, ヴィ ア・デイ・カンツィ 1
(31) 優先権主張番号	M I 2 0 0 0 A 0 0 2 4 4 3	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫 (外5名) 最終頁に続く
(32) 優先日	平成12年11月14日 (2000.11.14)		
(33) 優先権主張国	イタリア (I T)		

(54) 【発明の名称】 高分子膜燃料電池のための膜電極アセンブリー

(57) 【要約】

【課題】 高い陽子伝導性及び高い効率によって特徴付けられる高分子膜燃料電池のための膜電極アセンブリーを提供する。

【解決手段】 本発明は、最先端技術のイオン交換高分子膜及び最先端技術のガス拡散電極を含み、その電気化学的特性が、電極の界面の片側又は両側及び／又は膜の外部表面の片側又は両側に一致して配置された親水性成分の添加によって改質された、燃料電池の膜電極アセンブリーに関する。このような改質された膜電極アセンブリーは、燃料に含まれる少量の一酸化炭素又は他の汚染物質の存在中でも、100℃のように低い温度においても、更に中程度の温度 (100-160℃) でも、飽和より低い相対湿度の水準における作動に適していて、高い陽子伝導性及び高い効率によって特徴付けられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一つのガス拡散電極と緊密に接触した少なくとも一つのイオン交換膜、及び前記少なくとも一つの膜及び前記少なくとも一つのガス拡散電極間の接触界面に一致して配置された少なくとも一つの親水性成分を含む、膜電極アセンブリー。

【請求項2】 前記少なくとも一つの親水性成分が、前記接触界面に分散された粉末、繊維又は他の小さい粒子の形態である、請求項1に記載の膜電極アセンブリー。

【請求項3】 前記少なくとも一つの親水性成分がシリカによって構成される、請求項1又は2のいずれか1項に記載の膜電極アセンブリー。

【請求項4】 前記少なくとも一つの親水性化合物が陽子伝導体である、請求項1又は2のいずれか1項に記載の膜電極アセンブリー。

【請求項5】 前記陽子伝導体がリンの化合物である、請求項4に記載の膜電極アセンブリー。

【請求項6】 前記陽子伝導体が、四価、三価及び二価の金属のリン酸塩、ホスホン酸塩、及び有機リン酸塩を含む群から選択される、請求項5に記載の膜電極アセンブリー。

【請求項7】 前記陽子伝導体がラメラ構造を有する固体である、請求項6に記載の膜電極アセンブリー。

【請求項8】 前記陽子伝導体がヘテロ多酸である、請求項4に記載の膜電極アセンブリー。

【請求項9】 前記ヘテロ多酸が、リンアンチモン酸、リンタングステン酸、シリコタングステン酸、及びリンモリブデン酸を含む群から選択される、請求項8に記載の膜電極アセンブリー。

【請求項10】 前記親水性成分が前もってイオノマーの懸濁液又は溶液に分散される、請求項1又は2のいずれか1項に記載の膜電極アセンブリー。

【請求項11】 前記イオノマーの懸濁液又は溶液が、フルオロカーボンホスホン酸の水性又はアルコール水性懸濁液もしくは溶液である、請求項10に記載の膜電極アセンブリー。

【請求項12】 少なくとも一つの親水性成分が添加されたイオノマーのフィルムで被覆された触媒化された表面を含む、ガス拡散電極。

【請求項13】 前記少なくとも一つの親水性成分が、粉末、繊維又は他の小さい粒子の形態である、請求項12に記載のガス拡散電極。

【請求項14】 前記少なくとも一つの親水性成分がシリカによって構成されている、請求項12又は13のいずれか1項に記載のガス拡散電極。

【請求項15】 前記少なくとも一つの親水性化合物が陽子伝導体である、請求項12又は13のいずれか1項に記載のガス拡散電極。

【請求項16】 前記陽子伝導体がリンの化合物である、請求項15に記載のガス拡散電極。

【請求項17】 前記陽子伝導体が、四価、三価及び二価の金属のリン酸塩、ホスホン酸塩、及び有機リン酸塩を含む群から選択される、請求項16に記載のガス拡散電極。

【請求項18】 前記陽子伝導体がラメラ構造を有する固体である、請求項17に記載のガス拡散電極。

【請求項19】 前記陽子伝導体がヘテロ多酸である、請求項15に記載のガス拡散電極。

【請求項20】 前記ヘテロ多酸が、リンアンチモン酸、リンタングステン酸、シリコタングステン酸、及びリンモリブデン酸を含む群から選択される、請求項19に記載のガス拡散電極。

【請求項21】 前記イオノマーのフィルムがフルオロカーボンスルホン酸を含む、請求項12から20のいずれか1項に記載のガス拡散電極。

【請求項22】 少なくとも一つの親水性成分が添加されたイオノマーのフィルムで被覆された少なくとも一つの表面を含む、イオン交換膜。

【請求項23】 前記少なくとも一つの被覆された表面が更に少なくとも一つの触媒を含む、請求項22に記載のイオン交換膜。

【請求項24】 前記少なくとも一つの親水性化合物を加えたイオノマーの懸濁液又は溶液を前記少なくとも一つのイオン交換膜の少なくとも一つの表面に堆積させ、そして前記膜の少なくとも一つの表面を前記少なくとも一つのガス拡散電極の表面と接触させることを含む、請求項1から11のいずれか1項に記載の膜電極アセンブリーを製造するための方法。

【請求項25】 前記少なくとも一つの親水性化合物を加えたイオノマーの懸濁液又は溶液を、前記少なくとも一つのガス拡散電極の表面に堆積させ、そして前記少なくとも一つの電極を前記膜の少なくとも一つの表面と接触させることを含む、請求項1から11のいずれか1項に記載の膜電極アセンブリーを製造するための方法。

【請求項26】 前記少なくとも一つの膜及び前記少なくとも一つのガス拡散電極間の前記接触が加熱圧着によって達成される、請求項24又は25のいずれか1項に記載の方法。

【請求項27】 前記少なくとも一つの膜に面する前記少なくとも一つのガス拡散電極の表面が触媒化された表面であることを特徴とする、請求項24又は25のいずれか1項に記載の方法。

【請求項28】 前記少なくとも一つの親水性化合物を加えた前記イオノマーの懸濁液又は溶液が更に触媒を含むことを特徴とする、請求項24に記載の方法。

【請求項29】 請求項1から11のいずれか1項に記載の膜電極アセンブリーを含み、一つの燃料及び一つの酸化剤により構成される二つの反応物が供給される、高分子膜燃料電池を動作させる方法であって、電池温度を70から160℃の範囲に維持し、そして少なくとも一

つの前記反応物を90%以下の相対湿度水準で送入することを含む、前記方法。

【請求項30】 前記少なくとも一つの反応物が50%以下の相対湿度水準で供給されることを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【請求項31】 請求項1から11のいずれか1項に記載の膜電極アセンブリを含み、一つの燃料及び一つの酸化剤により構成される二つの反応物が供給される、高分子膜燃料電池を作動させる方法であって、前記燃料が微量の一酸化炭素を含むことを特徴とする、前記方法。

【請求項32】 実質的に実施例のいずれかに関して本明細書中に記載される通りの膜電極アセンブリ。

【請求項33】 実質的に実施例のいずれかに関して本明細書中に記載される通りのガス拡散電極。

【請求項34】 実質的に実施例のいずれかに関して本明細書中に記載される通りの膜電極アセンブリを製造するための方法。

【請求項35】 実質的に実施例のいずれかに関して本明細書中に記載される通りの高分子膜燃料電池を作動させるための方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は燃料電池の膜電極アセンブリに関し、特に、電極の界面または膜の表面に親水性成分を添加することによって電気化学的特性が改善された膜電極アセンブリに関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、燃料（例えば水素、水素含有混合物、アルコール、炭化水素）と酸化剤（例えば純粋酸素又は空気）との燃焼によって放出される反応の自由エネルギーを、完全に熱エネルギーまで低次化させず、代わりに直流の形の電気エネルギーに転換する装置である。このような装置において、燃料は、負の極性をとるアノードに供給され、そして酸化剤は、逆に正の極性をとるカソードに供給される。

【0003】燃料電池における電気エネルギーの発生は、使用される燃料の利用の非常に高い効率—この方法がカルノーサイクルの制約を受けないため—及び有害な排出物及び騒音に関する少ない環境上の影響の観点から、非常に興味のあることである。純粋な水素が燃料として選択された場合、このような環境上の影響は皆無である。

【0004】燃料電池は、本質的にアノード及びカソード区画を分離する電解質の種類によって、そして従ってこれらが典型的に作動することができる温度範囲によって特徴付けられる、スキーム的に異なった種類に分類することができ、この種の分類は、これらのシステムの有効な又は予想される利用を直接反映する。特に高い、即ち200℃より高い温度で作動する燃料電池は、大容量発電所の電気エネルギーの代替の供給源として、更に高

い熱的水準により可能となる廃熱発電の魅力のある可能性のために、既に確立されている。他方、固定式及び移動式（例えば自動車）の両方で適用される小規模及び中規模の発電の分野において、更に興味があると考えられる電池の種類は、電解質として陽子伝導膜を使用する。このような膜を使用する燃料電池は、高い水準の水和反応を維持することの困難さによる陽子伝導性の激しい減衰が起こるために、100℃に近い又はそれ以上の温度で作動することができないことは当技術で既知である。このような理由のために、電解質として高分子膜を使用する燃料電池は、伝統的に70-80℃の最高温度で作動されている。固体高分子電解質の使用に伴う高いエネルギー及び電力密度、そしてそれを使用した燃料電池の作動開始及び定常状態に達する迅速さは、膜燃料電池を、いかなるこのような種類の適用に対する競争相手に対しても、更に競合できるものとする。然しながら現在可能な熱的水準の制約は、商業的なイオン交換膜を使用する燃料電池の完全な市場確保に対して重要な制約を構成する：100℃より高い温度で作動させる可能性は、事実上熱回収回路の必要を軽減（特に自動車型の適用における非常に重要な特典である）し、そして廃熱発電による全体的エネルギー効率の改良の可能性が得られる。更に、100℃より低い温度で供給することができる燃料の融通性の欠如によって与えられる制約も、考慮されなければならない。純粋な水素の入手の可能性は、事実このような燃料が、食塩電解装置の場合のような副産物として存在する選択された適用の制約された場所に制限される。例えば、水素が天然ガス、アルコール又は化石燃料の転換から得られる場合、問題は、一酸化炭素の避けられない存在にあり、これの僅かな痕跡は、通常使用される温度における現在既知のアノード用触媒の機能を、かなり不利にすることに充分であることは公知である。実際の適用における燃料精製系で、燃料中のCO含有率を10パーセント未満（ppm）より低く減少することは可能ではない；方法的に非常に煩わしいことに加えて、このような制約を超えることは實際上意味を有さないものである；実際に、一次燃料の転換反応（部分酸化又は水蒸気改質）の産物を水素と共に構成し、燃料電池のアノード用触媒と接触する二酸化炭素は、今度はそこにおける化学平衡の桁の濃度の一酸化炭素を形成するものである。10ppmのCOは、商業的に入手可能な白金基剤のアノード用触媒を有意な程度に毒するに大抵充分である。Pt-CO付加物の形成の反応は、発熱性であるため、現時点の白金基剤触媒の非常に少量の一酸化炭素に対する暴露による被毒は、作動温度を130℃より高く増加することによって実質上排除することができる。更に高性能の触媒、例えば白金-ルテニウム又は白金-モリブデン合金基剤の触媒は、例えば110℃の低い温度でもこのような被毒現象に殆んど完全な許容性を示す。工業的適用におけるその効果的な使用を可

能にするような程度で、実際に開発された商業的な燃料電池膜は、ペルフルオロカーボンスルホン酸（例えばナフィオン（Nafion）（登録商標））から製造され、このために100℃を超えて作動する可能性は、先に記載したように、作動条件における陽子伝導性の激しい減少によってひどく妨げられる。このような膜に対して、100-160℃の範囲及び異なった条件の相対湿度で行った陽子伝導性の測定に基づいて、燃料電池の陽子伝導性の減少は、本質的に、特に低圧でガス反応物で作動する場合に、系の水の均衡を維持することの困難さ10 に関連するに違いないことが確定された（これは系の効率を最大にする実際上の適用の大部分において避けられないことである）。上記のことは、更にペルフルオロカーボンスルホン酸膜の代替物として提案されている、例えばポリベンジイミダゾール（PBI）、ポリエーテルスルホン（PES）又はポリエーテルケトンの群のポリマー（PEK及び同類）のスルホン化に基づくもののような他の種類の膜に対しても真実である。このような膜は、ナフィオンより高いガラス転移温度を有し、そして20 従って高温に対して高い許容性を有するするが、それが機能するために非常に高い水の供給を必要とし、燃料電池の作動条件に有意に負担をかける；例えば、その優れた化学的及び機械的特性のために、引用されたものの中では商業化に最も近い、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）基剤の膜は、相対湿度が95%より高い場合のみ充分なイオン伝導性を発揮する。ペルフルオロカーボンスルホン酸膜の加湿条件の改良は、米国特許第5,523,181号で提案されており：水素及び酸素又は水素及び空気で作動する燃料電池の場合、関係するポリマー中の非常に微細なシリカゲルの粒子の分散物が、水の均衡を維持することを援助し、ガス状反応物の流れ中の水分の外部からの供給を減少するか、又は30 最も好ましい場合、いかなる水の供給さえも無しで、即ち産物の水のみに依存するかはいずれかで燃料電池が作動することを可能にしている。このような改良は、特に燃料電池の100℃より高い作動を可能にはしないが、先に記載した脱水現象をある程度まで軽減する。この概念の更なる改良は、欧州特許出願公開EP-0926754に開示されており、この中で、米国特許第5523181号の教示によって改質された膜に、適当な熱処理を行うことが、150℃に近い温度で作動することを可能にしている。然しながら、ペルフルオロカーボンスルホン酸膜の、シリカによる改質は、いくつかの欠点を与える：高分子膜の全体の厚さにわたって、非電導性成分を挿入することは、全体の系の電氣的効率に負に影響することができる。更に、膜の製造方法は実質的に変更され、そして複雑化する：現在の工業的製造において、膜は、フルオロスルホン酸の形の、そして最終的に加水分解される官能基を有するペルフルオロカーボンスルホン酸から押出成形され、これは連続サイクル操作が可能で40 50

あるが、シリカを埋め込まなければならない場合、水性溶液又は懸濁液中のイオノマーから始めることが必要であり、例えば前もって加水分解されたペルフルオロスルホン酸を、高圧及び高温で溶解し、これをシリカゲルと混合し、そして次いで膜を液相から堆積させることが必要である。欧州特許出願公開EP-0926754は、例えばPetriディスク、即ち工業的水準まで規模拡大ができない方法による膜の試料の調製を開示している。これとは別に、高温で安定した状態で作動することを可能にするために、オンラインの回折計で工程を制御する、ガラス転移温度を超えた補助的熱処理を行うことが必要であり、これは困難な工業的操業性の更なる局面を経由するものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って現在の最先端技術に関して、現在の高分子膜燃料電池を、現在の商業的に入手可能な膜を改質することなく、好ましくはガス状反応物の飽和水準より実質的に低い系の水供給の要求量を伴って、100℃に近い又はそれより高い温度（例えば90-160℃の範囲）で作動させることを可能にする新しい発明が必要であることが明らかとなった。

【0006】燃料中に存在する有意な不純物の存在（例えば概略数十ppmの一酸化炭素）中で、商業的に入手可能な触媒の被毒又は脱活性の現象を起こさずに、100℃に近い温度でも燃料電池を作動させる手段が必要であることが、更に明らかとなった。

【0007】本発明の目的は、従来の技術の少なくとも一部の欠点を克服することが可能な、高分子膜燃料電池のための膜電極アセンブリを提供することである。一つの側面によれば、本発明の目的は、飽和より低い相対湿度の反応物の条件において、所望により燃料中に存在する少量の一酸化炭素及び他の汚染物質の存在中で、高い陽子伝導性及び高い効率によって特徴付けられる高分子膜燃料電池のための膜電極アセンブリ、及びその製造方法を提供することである。

【0008】もう一つの側面によれば、本発明の目的は、飽和より低い相対湿度の反応物の条件において、所望により燃料中に存在する少量の一酸化炭素及び他の汚染物質の存在中で、最先端技術の膜の作動を可能にするガス拡散電極を提供することである。

【0009】もう一つの側面によれば、本発明の目的は、飽和より低い相対湿度の反応物の条件において、所望により燃料中に存在する少量の一酸化炭素及び他の汚染物質の存在中で、高分子膜燃料電池の作動の方法を提供することである。

【0010】これらの及び他の目的は、以下の説明及び実施例から更に明確にされるものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、少なくとも一つのガス拡散電極と密接に接触した一つのイオン

交換膜、及びイオン交換膜及びガス拡散電極間の少なくとも一つの接触界面に一致して配置された少なくとも一つの親水性成分を含む、高分子膜燃料電池のための膜電極アセンブリが提供される。好ましい配置において、イオン交換膜のそれぞれの二つの主表面はガス拡散電極と密接に接触し、そして少なくとも一つの親水性成分が、得られた二つの界面のそれぞれに一致して配置される。

【0012】好ましい配置において、親水性成分は、米国特許第5523181号及び欧州特許出願公開EP-0926754に記載されているシリカゲル、或いは更に好ましくは固体陽子伝導体、例えばラメラ状リン酸もしくはホスホン酸ジルコニウムによって、リンモリブデン酸、リンタングステン酸、シリコタングステン酸によって又は他の最先端技術の同等な成分によって構成することができる。

【0013】本発明によれば、少なくとも一つの親水性成分が添加されたイオノマーのフィルムで被覆された触媒化された表面を有する、改質されたガス拡散電極が提供される。

【0014】さらに本発明によれば、少なくとも一つの親水性成分が添加されたイオノマーのフィルムをイオン交換膜又は更に好ましくはガス拡散電極の表面に堆積させた後で、一つのイオン交換膜を少なくとも一つのガス拡散電極と接触させることを含む、本発明の膜電極アセンブリを製造するための方法が提供される。

【0015】さらに本発明によれば、飽和より低い相対湿度を有する反応物を使用して、高分子膜燃料電池を70-160℃の範囲の温度で作動させる方法が提供される。さらに本発明によれば、痕跡量の汚染物質の存在中

【0016】

【発明の実施の形態】本発明によれば、少なくとも一つのガス拡散電極と密接に接触する一つのイオン交換膜を含み、それにより少なくとも一つの界面が規定され、それと一致して少なくとも一つの親水性成分が加えられる、高分子膜燃料電池のための膜電極アセンブリが提供される。

【0017】従来の技術の教示による、シリカゲルのような親水性成分の添加が、膜の最も外側の部分、即ちガス拡散電極と接触する部分に殆んど排他的に有用である結果となることが驚くべきことに見出された。一つのポリマーが使用された場合、それよりはるかに低い陽子伝導性によって特徴付けられるこのような親水性成分は、膜の内部には何の利益ももたらさず、逆にそのイオン伝導性を減少し、そして系の全体の電氣的効率に負に影響する。引用した最先端技術よりも良好な結果は、膜の外部表面の片側のみ又は両側と一致した、シリカゲル又は他の親水性添加物を、例えば添加物が固まっていない、1から10マイクロメートル間を含む小さい厚さで含

む、非対称膜の使用によって得ることができる。

【0018】親水性添加物が片側の表面のみに堆積される場合、後者が、電池の作動中に脱水現象によってより大きく影響される傾向があるアノードと接触する表面であることが好ましい。カソード表面は、工程中に実際に産物の水が形成される場所であり；更に膜の内部の電流が、アノードからカソードに向かって移動する陽子の流れによって保持され、対応する水和球体を構成する水がそれに伴って運ばれ、それによってアノード界面から水が引き出される。結果としてのこのような領域の脱水は、全体の膜電極系の陽子伝導性の実際的な減少を起こす。言い換えれば、電流がない場合、当技術において既知の主陽子交換膜の陽子伝導性は、100℃より高い温度で、そして更に実質的に100%より低い、時には50%という低い相対湿度でさえ充分に高いが、高電流密度における燃料電池の作動中の迅速なアノードの反応の動力学において、これらを急速に水和することができるような可能な最も高い濃度の、理想的には100%の相対湿度に近い水と接触している対応する界面で発生される陽子が必要とすることが見出された。更に実質的な利益が、更にカソード界面における親水性添加物によって得ることができることが驚くべきことに見出された。明確な説明はこれまで決定されていないが、この場合、添加物がカソードにおいて発生した水の移動を促進し、これによりPt/ポリマー界面におけるその過剰な蓄積を防止し、そしてアノード領域へのその逆拡散を助力していることを想定することができる。

【0019】最後にアノード界面に一致させて適当な親水性化合物を添加することは、燃料中の少量の、しかし有意な量の一酸化炭素に対して、このような薬剤がない場合、アノード触媒の激しい被毒が起こる温度において、期待していなかった許容特性を与えることを見出された。本発明が、いかなる特定の理論にも拘束されることを望むものではないが、これは、触媒粒子上の極端に高い水の濃度が、 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ の可逆反応を右に進め、それによって一酸化炭素の濃度を、被毒の閾値より低く局所的に減少すると想定することができる。

【0020】先に記載したように、本発明の燃料電池のための膜電極アセンブリは、親水性成分の添加によって改質された少なくとも一つの膜電極界面を含む。このような改質は、少なくとも二つの異なった方法で達成することができる：

1) 最先端技術の陽子交換膜を使用し、そして少なくとも一つの最先端技術のガス拡散電極を、そこに親水性成分を加えることによって改質する；2) 改質されていない最先端技術の電極を使用し、そして陽子交換膜を、その外部表面の片側又は両側に親水性成分を添加することによって改質する。

【0021】前者の態様において、膜電極アセンブリ

は、改質されていない商業的な膜から出発して簡単に得ることができる；親水性薬剤をイオノマーの懸濁液又は溶液中に混合し、そして得られた分散物を少なくとも一つのガス拡散電極の触媒化された表面、好ましくはその後膜の対応する表面と緊密に接触することとなるアノードの触媒化された表面に、少なくとも被覆する。例えば、親水性薬剤を液体ナフィオン（登録商標）の水性又はアルコール水性懸濁液に分散することが可能である。僅かに異なった形態及び溶媒でDuPont de Nemours（米国）及びAldrich（英国）で商業化されているこの型のイオノマーの懸濁液は、電極の触媒性細孔を陽子伝導性相に浸漬することによって膜及び触媒間の接触を拡張するために、周知のように使用されており、これは他の側、即ち膜自体に都合よく調和させることができる。イオノマーの懸濁液は、噴霧、刷毛塗り、ロール塗り又はいかなる他の適当な技術によっても適用することができる。記載した改質と共に、更に同一の手段は、触媒をイオノマー相に分散された親水性薬剤と接触させ、それによって膜電極界面における水の局所的拡散速度を、適切な程度まで増加し、従って高電流密度におけるその脱水の問題を緩和するために使用される。

【0022】膜-電極アセンブリーは、例えば少なくとも一つの電極、そして好ましくは先に記載したように改質されたアノードを、膜の対応する面に加熱圧着することによって前もって形成することができ、さもないければ、燃料電池の内部に設置した後でそれを締め付けることによって、組み立てをin situで行うことができる。

【0023】別の方法として、まず、親水性添加物を含むイオノマー相に触媒を分散し、触媒を含むこのようなイオノマー相を、ガス拡散電極に適した表面、例えばカーボクロス又はカーボンペーパーに適用し、次いで膜を、得られた触媒化された表面と、先の場合において記載したような加熱圧着又はin situ組み立てによって接触させることによって、ガス拡散電極の片方又は両方を調製することが可能である。

【0024】膜電極アセンブリーの更なる態様によれば、本発明は、親水性成分の添加によって片側又は両側の表面を改質された最先端技術の陽子交換膜、例えばナフィオン（登録商標）型のペルフルオロカーボンスルホン酸膜にある。このような薬剤は、電極に適用するために先に開示したものと同様な技術で適用することができる。例えば、先に記載したように調製された親水性薬剤を含有する懸濁液の薄いフィルムを、膜の少なくとも一つの面に、噴霧、刷毛塗り又はロール塗り或いはこの目的に適したいかなる他の技術によっても適用することができる。溶媒を蒸発した後、膜の表面は、親水性薬剤を含有するイオノマーの薄いフィルムによって被覆されたままである。親水性薬剤を含有する懸濁液は、所望によ

り触媒及び又はイオノマー、好ましくはイオン交換膜の化学的特質と同一のイオノマーを含む。別の方法として、好ましくない方法によれば、次のように操作することが可能である：膜の堆積は、適当な表面、例えばPetriディスクに、親水性化合物の微細な粉末又は繊維としての均質な層を、その表面の底部に前もって堆積することを確実にしながら、水性又はアルコール水性懸濁液中の前駆体から行われる。第2の層は、膜の上部の面上に、このような面上に親水性化合物を粉末又は繊維として含む前駆体の懸濁液を堆積することを確実にしながら、更に形成することができる。懸濁液の密度に影響を与えることによって、ポリマー部分への親水性化合物の混合及び移動を防ぐことは、大部分可能である。親水性化合物は、シリカゲルで構成することができるが、しかし開示された方法は、当然一つ又はそれ以上の有機又は無機のいずれかの、異なった特質の別種の親水性化合物が適用される同等な場合に適用可能である。親水性薬剤で改質された膜において、ガス拡散電極は、先に示した方法によってその後適用される。

【0025】開示した態様のいずれにおいても、親水性化合物は、好ましくは陽子伝導体、例えばリン酸バナジル、二価、三価、四価又は五価の金属、例えばジルコニウム、チタン、スズ又はアンチモンのリン酸塩、ホスホン酸塩又は有機リン酸塩、或いは無機ヘテロ多酸、例えばリンアンチモン酸、リンモリブデン酸又はリンタングステン酸である。開示されたリンの化合物は、低温でも良好なイオン伝導性を発揮することによって知られている；一般的に高分子膜燃料電池の作動に対して予測される温度条件（例えば70-160℃間）において、更に陽子伝導体であるいかなる親水性化合物も、記載された本発明の好ましい態様に適していると考えられる。

【0026】以下の実施例は、本発明の理解を補助する目的を有し、そして特許請求の範囲によってのみ定義される本発明の範囲を、いかなる方法でも制約することを意図したものではない。

【0027】

【実施例】実施例1

0.5mg/cm²の、活性炭に保持された白金触媒で、一方の面を活性化されたカーボクロスで製造された、De Nora North America（米国）によってELATTMの商標で商品化されている型のガス拡散電極を、Solution Technologyによって商品化されている、5重量%の液体ナフィオン（登録商標）の、その中に懸濁されたナフィオン（登録商標）の重量に対して30%のシリカゲル（Ludox）の水性分散物を前もって分散した、アルコール水性懸濁液で刷毛塗りした。

【0028】溶媒を蒸発した後の計量によって測定された、0.8mg/cm²の改質されたイオノマーを適用し；電極を、DuPont de Nemoursによ

って商品化されているナフィオン（登録商標）115膜の片側をアノードとして、一方0.65mg/cm²の改質されていないナフィオン（登録商標）で刷毛塗りした同等なE.L.A.T.M.をカソードとして使用して組み立てた。このようにして得られた膜電極アセンブリーを、アノードに純粋水素を、そしてカソードに空気を、両方とも3.5気圧の絶対圧で、そして70%の相対湿度に予備加湿して送入する燃料電池中で4時間、特徴付けを行った。作動温度を、95℃に維持した。作動の1時間後、この間に一定の電流密度（1A/cm²）における電池電圧で表示される膜電極アセンブリーの性能は、徐々に増加する傾向を示し、これは620mVの電池電圧値で安定となった。

【0029】同様な試験を、アノードに天然ガスの部分酸化から、接触精製後供給される45%の水素、15%の二酸化炭素、1%のメタン及び11ppmのCO（残りは窒素）を含む混合物を供給して繰り返した。これらの条件において、540mVの電池電圧が0.6A/cm²において検出された。

【0030】参考実施例1

実施例1の試験を、シリカゲルで改質し、そして欧州特許出願公開EP-0926754の開示によって熱処理にかけられたナフィオン（登録商標）基剤の膜を使用して、実施例1のカソードと同等の二つのガス拡散電極を組み合わせて繰り返した。

【0031】実施例1と同一の作動条件で、純粋水素を使用して、1A/cm²の電流密度において、電池電圧は、約1時間後、580mVで安定し、一方部分酸化からの水素混合物を使用して、330mVの電池電圧が0.6A/cm²で測定された。

【0032】参考実施例2

実施例1の試験を、同一の膜で、しかしアノード及びカソードの両者として、実施例1のカソードを使用して繰り返した。

【0033】実施例1の作動条件と同一で、純粋水素を使用して、1A/cm²の電流密度で、電池電圧は約1時間後490mVで安定した；然しながら更に1時間の作動後、電池電圧は、約4時間の作動後に400mVの値に達するまで徐々に下降の傾向を示した；反応物の相対湿度を、飽和するまで増加することによって、電池電圧は570mVの値に達した。部分酸化の水素混合物の場合、相対湿度がいかなる値であっても、0.2A/cm²より高い電流密度で作動することは可能ではなかった。

【0034】実施例2

1:1の原子比のPt、Ru合金基剤のアノード触媒で、残りの変数を一定に保って、実施例1の試験を繰り返した。アノードは、本発明によるシリカゲルで改質されたイオノマー懸濁液に浸漬された。

【0035】純粋水素を使用して、1A/cm²で作動

して、580mVの電池電圧が検出された；部分酸化からの水素混合物を使用して、540mVの電池電圧が0.6A/cm²で観察された。

【0036】実施例3

純粋水素による実施例1の試験を、同一の電極、特に実施例1に開示したように刷毛塗りしたアノードを、実験的なスルホン化PEEK基剤の膜と共に使用して繰り返した。1A/cm²で70%の相対湿度で作動させて、660mVの電池電圧が観察された；相対湿度を飽和まで増加することによって、この値は690mVまで増加した。

【0037】参考実施例3

実施例3の試験を、参考実施例2と同一の電極を使用して繰り返した。70%の相対湿度で作動させて、0.4A/cm²を超えて電流密度を上昇させることは可能ではなかった；相対湿度を飽和まで増加させることによって、1A/cm²で、640mVの電池電圧で作動させることが可能であった。

【0038】実施例4

20 実施例1の試験を、110℃の電池温度で繰り返した。このような条件において、純粋水素を使用して、1A/cm²の電流密度で、560mVの電池電圧が測定された。天然ガスの部分酸化から供給される混合物で作動させて、630mVの電池電圧が0.6A/cm²で検出された。

【0039】参考実施例4

参考実施例2の試験を、110℃で繰り返した；規定した条件において、いかなる電流の発生も得ることが可能ではなかった。

30 【0040】実施例5

実施例2の試験を、110℃の温度で、90%の相対湿度で繰り返した。1A/cm²で純粋水素で作動させて、520mVの電池電圧を検出することができた。更に部分酸化から供給される水素混合物でも、この場合電池を同一電流密度で、非常に類似した電圧（500mV）で、作動させることが可能であった；純粋水素から混合物への切り替えによる電圧の低下は、CO被毒の影響が事実上存在しない場合の、単純な希釈に対して予測したものであった。

40 【0041】実施例6

実施例4の試験を、130℃の温度で、30重量%の非晶質Zr(HPO₄)_{0.5}(OPC₆H₄SO₃H)_{1.5}·nH₂O（リン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウム）で改質された液体ナフィオン懸濁液で浸漬されたアノードを使用して繰り返した。

【0042】これらの条件において、純粋水素を使用して、1A/cm²で作動させて、470mVの電池電圧を検出することができた。更に部分酸化から供給される水素混合物を使用して、電池を同一の電流密度で、非常に類似した電圧（460mV）で作動させることがこの

場合可能であった；純粋水素から混合物への切り替えによる電圧の低下は、CO被毒の影響が実質的に存在しない場合の、単純な希釈の現象に対して予測したものであった。

【0043】本発明の好ましい態様であると考えられるものが記載されてきたが、当業者は、他の及び更なる変更及び改変を、本発明の思想から逸脱することなくこれ

らに行うことができることは認識するものであり、そして全てのこのような変更及び改変は、本発明の範囲に含まれるものとして特許請求されることを意図するものである。

【0044】本明細書の記載を通して、“含む(comprise)”という言葉は、他の添加物、成分、完全体、又は工程を除外することを意図してはいない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F 1	テマコード(参考)
H 0 1 M	8/06 8/10	H 0 1 M	8/06 8/10 Z
(72)発明者	ジュリオ・アルベルティ イタリア国ペルーシア、ビア・トレッリ 67	(72)発明者	ルベン・オルネラス・ジャコボ イタリア国サン・ジュリアーノ・ミラネー ゼ、ビア・ゴルキ 20
(72)発明者	マリオ・カシオラ イタリア国ペルーシア、ビア・コルトネー ゼ 74/A	Fターム(参考)	5H018 AA06 AS01 BB01 BB03 BB05 BB08 BB12 EE02 EE03 EE05 EE07 EE10 EE11 EE12 EE17 EE18 HH05 HH08 5H026 AA06 BB04 BB08 CX02 CX05 EE02 EE05 EE08 EE11 EE12 EE13 EE15 EE18 EE19 HH05 HH08 5H027 AA06 KK46
(72)発明者	エンリコ・ラムンニ イタリア国サン・ドナート・ミラネーゼ、 ビア・ジャンノッジ 40		